Über partielle Verseifung von Triglyceriden.

Paul Miller.

Über partielle Verseifung von Triglyceriden.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur **Paul Miller**
aus **Regensburg.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Mai 1912.

Regensburg 1912.
Buchdruckerei Gebrüder Habbel.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0051

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit und Verehrung
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Andreas Lipp, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstanden ist, für das mir stets bewiesene Wohlwollen, sowie für seine tatkräftige Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Rhode für sein stetiges Interesse bei Ausführung dieser Arbeit meines bleibenden Dankes versichern.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Literatur 9

I. Teil: Darstellung von

A. Glycerinmonobenzoat 16

B. Glycerindibenzoat 20

C. Glycerintribenzoat. 23

II. Teil: Partielle Verseifungsversuche mit Glycerintribenzoat 30

a) Verseifungen in alkoholischer Lösung 30

b) Verseifungen in Acetonlösung 34

c) Verseifungen mit Wasser unter Druck 36

d) Verseifungen mit wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde 38

III. Teil: Darstellung von Glycerin-Mono-, Di- und Trimyristin . . . 41

IV. Teil: Partielle Verseifungsversuche mit Glycerintrimyristin 44

a) Verseifungen in alkoholischer Lösung 44

b) Verseifungen in Acetonlösung 47

c) Verseifungen mit Wasser unter Druck 49

d) Verseifungen mit wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde 50

Einleitung und Literatur.

Bei der Veresterung von Glycerin, einem dreiwertigen Alkohol, mit Fettsäuren können drei verschiedene Stufen von Estern entstehen, je nachdem ein, zwei oder drei Moleküle der Fettsäure mit dem Glycerin in Reaktion treten. Die entsprechenden Verbindungen führen die Namen Mono-, Di- und Triglyceride. Bezeichnet R ein Fettsäureradikal, so kommen ihnen die folgenden allgemeinen Formeln zu:

$C_3 H_5 (OH)_2 OR$ Monoglyceride
$C_3 H_5 (OH) (OR)_2$ Diglyceride
$C_3 H_5 (OR)_3$ Triglyceride.

Die Fette, wie wir sie im vegetabilischen und animalischen Organismus vorfinden, stellen die Glycerinester verschiedener Fettsäuren dar, und zwar kommen im wesentlichen nur die neutralen Glycerinester, d. h. die Triglyceride vor.

Es ist eine früh bekannt gewordene Eigenschaft der Fette, dass sie beim Kochen mit starken Basen unter Abspaltung von Glycerin Seifen, d. h. fettsaure Salze liefern. Der hierbei stattfindende chemische Vorgang wird Verseifung genannt; im wissenschaftlichen Sprachgebrauch wird wohl auch das Synonym „Hydrolyse“ angewendet. Unter Verseifung im weiteren Sinne versteht man die Spaltung von Fetten in Glycerin und Fettsäure unter Aufnahme von Wasser.

Ursprünglich hatte man keinen weiteren Einblick in den Verlauf der Reaktion und stellte den chemischen Umsatz durch eine für den Endzustand geltende Gleichung dar:

$$C_3 H_5 (OR)_3 + 3\,MOH = C_3 H_5 (OH)_3 + 3\,MOR.$$

Hierbei bedeutet M ein einwertiges Metall oder Wasserstoff und R ein Fettsäureradikal.

Alder Wright[1]) vermutete zuerst, dass die Verseifung der Triglyceride in drei Stadien vor sich gehe, indem als intermediäre Produkte Di- und Monoglyceride auftreten.

Geitel[2]) bewies durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes das notwendige Auftreten von Mono- und Diglyceriden bei der Hydrolyse von Triglyceriden und begründete seine Theorie durch physikalisch-chemische Versuche.

Bei der Bedeutung, welche diese Anschauungsweise nicht nur für die Analyse, sondern auch für die Technik hat, schien es Lewkowitsch[3]) von Wichtigkeit, die, wenn auch nur vorübergehende Existenz von Mono- und Diglyceriden experimentell nachzuweisen. Bei der Aussichtslosigkeit, die in einem partiell verseiften Fette vorhandenen Mono- und Diglyceride quantitativ zu trennen, versuchte er diese durch Anwendung analytischer Methoden nachzuweisen. Er ging von der Erwägung aus, dass bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion eine partiell verseifte Probe nach dem Auswaschen des Glycerins keine Acetylgruppen aufnehmen könne, d. h. die Acetylzahl der unverseiften Fettmasse gleich Null sein müsste. Es gelang ihm in einer grossen Reihe von Versuchen nachzuweisen, dass partiell verseifte Fette mit fortschreitender Verseifung anwachsende Acetylzahlen zeigen. Diese Tatsache spricht in unzweideutiger Weise für die Theorie der stufenweisen Verseifung, welche Lewkowitsch durch folgende drei Gleichungen veranschaulicht:

$$C_3H_5\begin{matrix}/OR\\-OR\\\backslash OR\end{matrix} + MOH = C_3H_5\begin{matrix}/OH\\-OR\\\backslash OR\end{matrix} + MOR.$$

$$C_3H_5\begin{matrix}/OH\\-OR\\\backslash OR\end{matrix} + MOH = C_3H_5\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OR\end{matrix} + MOR.$$

$$C_3H_5\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OR\end{matrix} + MOH = C_3H_5\begin{matrix}/OH\\-OH\\\backslash OH\end{matrix} + MOR.$$

[1]) Animal and vegetable fats and oils. London 1894, pag. 10.
[2]) Journal f. pr. Chemie 1897, 55, 418. 1898, 57, 113.
[3]) Berichte, 1900, 33, 89. 1903, 36, 175 u. 3766.

Allerdings kann man nach Lewkowitsch bei praktischer Ausführung der Hydrolyse nicht erwarten, dass die drei Phasen in bestimmter Reihenfolge nacheinander Platz greifen. Man wird vielmehr finden, dass zu ein und derselben Zeit ein Molekül Diglycerid in Monoglycerid und Fettsäure oder ein Molekül Monoglycerid zu Glycerin und Fettsäure zerfällt, während ein Molekül Triglycerid noch unzersetzt ist oder durch die erste Phase hindurchgeht.

Im Gegensatz zu dieser Anschauung nimmt Henriques[1]) an, dass bei der Verseifung von Fetten Mono- und Diglyceride nicht gebildet werden. Bei seinen Verseifungsversuchen mit Leinöl und Mandelöl in alkoholischer Lösung fand er, dass schon bei Anwesenheit geringer Mengen Alkali nach ganz kurzer Einwirkungsdauer die Äthylester der Fettsäuren gebildet werden. Er konnte aber auch bei nur teilweiser Umsetzung in Äthylester im unverseiften Rückstand kein Mono- und Diglycerid finden, und schliesst sich der alten, 1857 von Bouis[2]) ausgesprochenen Ansicht an, welche sagt: »Man könnte glauben, es entstünde durch Behandeln des Stearins mit einer kleinen Menge Alkali Mono- und Distearin. Die zahlreichen und abgeänderten Versuche, die ich gemacht habe, liefern immer nur Glycerin und unverändertes Tristearin. — Die neutralen Fette sind betrachtet worden als bestehend aus 3 Äq. Säure und 1 Äq. Glycerin. Man wird also, wenn man 1 Äq. Säure durch 1 Äq. Base ersetzen lässt, ein neutrales Salz erhalten und infolge dieser molekularen Erschütterung wird die geringste Ursache hinreichen, um Wasser zu binden und die zwei anderen Äquivalente säurefrei zu machen.«

Zum Schlusse unterzieht Henriques die Arbeit Geitels einer Kritik. Er nennt die experimentellen Ergebnisse Scheinbeweise und erklärt gemäss seiner Erfahrung, dass Geitel bei seinen partiellen Verseifungsversuchen Äthylester, rein oder gemischt mit Glyceriden, unter den Händen ge-

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1898, p. 338 u. 697.

[2]) Journal f. prakt. Chem. 1857, 52, 308.

habt hätte, und dass hiefür alle seine experimentellen Angaben stimmten.

Bekräftigt werden die Ansichten von Henriques durch eine Arbeit des Italieners Balbiano[1]), welcher zeigte, dass den Versuchsresultaten von Lewkowitsch keinerlei Beweiskraft innewohne, dass sie vielmehr häufig die alte Theorie stützen. Bei seinen partiellen Verseifungsversuchen, die er mit 10prozentiger Natronlauge an Glycerintribenzoat ausführte, stellte der unverseifte Rückstand immer wieder unverändertes Tribenzoat dar. Auf Grund dieser Versuchsresultate kann Balbiano die von Lewkowitsch aufgestellte Hypothese einer stufenweisen Hydrolyse nicht annehmen und tritt für den quadrimolekularen Verlauf des Verseifungsprozesses ein.

Auch J. Marcusson[2]) konnte bei einer Überprüfung der Versuche von Lewkowitsch keinerlei Resultate erzielen, welche auf die Bildung von Mono- und Diglyceriden hinwiesen. Neben der Verseifung mit wässrigen Alkalien zog Marcusson auch das enzymatische Fettspaltungsverfahren heran, hoffend, dass bei dem denkbar mildesten Eingriff in der Kälte sich Mono- und Diglyceride bilden könnten. Ferner suchte er eine Anreicherung dieser Körper zu erlangen durch Entfernung der freien Fettsäuren aus dem Reaktionsprodukt der unvollständigen Verseifung. Die Resultate liessen zwar den Schluss auf Gegenwart geringer Mengen Mono- und Diglycerid zu, jedoch glaubt Marcusson die höheren Acetylzahlen richtiger auf Veränderungen der Fettsäuren, z. B. Sauerstoffaufnahme, Anhydridbildung etc. zurückführen zu müssen.

Fanto[3]) erwägt noch den dritten möglichen Fall, welcher jedoch nur theoretisches Interesse besitzt, nämlich, dass die Reaktion genau genommen wohl stufenweise, praktisch aber quadrimolekular verläuft. Dieser Fall könnte eintreten, wenn die Reaktionsgeschwindigkeiten der Verseifung von Diglycerid zu Monoglycerid und von Monoglycerid zu Glycerin und Fett-

[1]) Berichte, 1903; 36, 1571. 1904; 37, 155.
[2]) Berichte, 1906, 39, 3466.
[3]) Monatshefte f. Chem. 1904, 919.

säure sehr gross sind, so dass in keinem Momente grössere, analytisch bestimmbare Mengen des Di- und Monoglycerids sich vorfinden. Es würde dann die in Wirklichkeit stufenweise verlaufende Reaktion als eine quadrimolekulare erscheinen.

Zum Nachweis eventuell auftretender Mono- und Diglyceride bei der partiellen Verseifung geht Fanto von der Erwägung aus, dass bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion in der Verseifungsflüssigkeit eine der verbrauchten Menge Kalilauge entsprechende Menge Glycerin vorzufinden sein müsste. Bei seinen Versuchen fand er nun nie weniger Glycerin, wie es einem quadrimolekularem Verlauf entsprechen würde, und leitet dementsprechend aus seinen Versuchsresultaten die folgenden beiden Sätze ab:

1. „Das Vorhandensein von Di- und Monoacylhydrinen in partiell verseiften Fetten ist nicht nachweisbar."

2. „Die Verseifung von Fetten durch Kali in inhomogener Lösung verläuft praktisch quadrimolekular."

In der Folge erschien eine Arbeit Kremann's[1]), welcher wie Geitel auf Grund physikalisch-chemischer Versuche und mathematischer Berechnung der Reaktionskinetik der Verseifung von Glykoldiacetat und Triacetin in homogener wässriger Lösung einen bimolekularen Verlauf der Reaktion feststellte.

Die letzte, sehr umfassende Arbeit von J. Kellner[2]) zeigt, dass die schwebende Frage nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch praktischen Wert besitze. Bei der allmonatlichen Betriebsabrechnung, der von ihm geleiteten Autoklavenverseifung ergab sich ein regelmässiger Verlust von 10 bis 11 % Glycerin der theoretischen Menge, welche gemäss der gebildeten Fettsäure hätte erhalten werden müssen. Da durch genaue Versuche festgestellt war, dass der durch die Betriebsverhältnisse bedingte Verlust an Glycerin nur ca. 0,9 % der insgesamt abgespaltenen Menge betragen könne, so lag die Annahme nahe, dass der Verlust

[1]) Monatshefte f. Chem. 1906, 607.

[2]) Chem. Zeitg. 1909, 33, 453, 661, 993.

der Bildung von Diglyceriden und Monoglyceriden zuzuschreiben sei.

Zum experimentellen Nachweis untersuchte Kellner Proben partiell gespaltenen Palmkernöles, welche aus dem Autoklavenprozess resultierten, und konnte feststellen, dass der Glyceringehalt derselben grösser ist, als nach der Menge der freien, abgespaltenen Fettsäuren und unter Annahme einer quadrimolekularen Spaltung möglich wäre. Ferner lag die Verseifungszahl des nach der partiellen Verseifung isolierten Neutralfettes bedeutend unter dem Werte derjenigen des verwendeten Ausgangsmaterials. Kellner schloss daraus, dass sich in einem im Autoklaven partiell verseiften Fettkörper Mono- und Diglyceride vorfinden.

Ähnlich wie die Spaltung im Autoklaven verläuft nach seiner weiteren Veröffentlichung[1]) die Hydrolyse der Fette bei Anwendung von Twitchells Reaktiv und dem Ferment des Ricinussamen.

Dem entgegen konnte er bei Verseifung eines gepressten Palmkernöles mit Kalilauge und nach Krebitz mit Kalk keinerlei Resultate erzielen, welche auf einen bimolekularen Verlauf des Prozesses hinwiesen.[2])

Aus dem Dargelegten geht hervor, dass der molekulare Verlauf der Hydrolyse von Glyceriden mehrfach der Gegenstand eingehender Untersuchungen war, ohne dass sie zur Aufstellung einer endgültigen Theorie geführt hätten.

Im folgenden ist nun nochmals versucht worden, die Frage dadurch zur Lösung zu bringen, dass anstatt eines natürlichen Fettes chemisch reine Glycerinester in verschieden geleiteter Weise partiellen Verseifungen unterworfen wurden. Man durfte so hoffen, Nebenreaktionen zu vermeiden, welche bei den Fetten und Ölen den Reaktionsverlauf verschleiern. Ausserdem war es unter den angegebenen Bedingungen wahr-

[1]) Chem. Zeitung 1909, 661, 993.

[2]) Nach Abschluss meiner Versuche erschien eine Arbeit von Ad. Grün u. O. Corelli, Zeitschr. f. angew. Ch. 1912, 665, welche die stufenweise Verseifung von Fetten mit Schwefelsäure behandelt, worin das Auftreten von Diglyceriden sehr wahrscheinlich gemacht wird.

scheinlicher, dass etwa auftretende Mono- und Diglyceride sich leichter würden nachweisen und isolieren lassen.

Bei der ersten Versuchsreihe ging ich aus von dem Triglycerid der Benzoesäure, das nach seiner Konstitution den Glyceriden der fetten Säuren entspricht. Da das Mono- und Dibenzoat, auf die ich bei bimolekularem Verlauf der Hydrolyse möglicherweise stossen konnte, mangelhaft bekannt waren, und ihre genauere Kenntnis zur Identifizierung erforderlich war, habe ich einen Abschnitt ihrer Darstellung und ihren Eigenschaften gewidmet.

Um nicht in jedem einzelnen Falle auf die Beziehung der von mir erhaltenen Resultate zu den theoretischen Werten hinweisen zu müssen und doch einen raschen Vergleich zu ermöglichen, möchte ich die berechneten Konstanten der in Frage kommenden Körper in folgender Tabelle vorausschicken.

Nr.	Verbindung	Analyse		Verseifungszahl
		C	H	
1	$C_3H_5(OH)_2OOCC_6H_5$ Monobenzoat.	61,22	6,12	286,5
2	$C_3H_5OH(OOCC_6H_5)_2$ Dibenzoat.	68,00	5,33	374,3
3	$C_3H_5(OOCC_6H_5)_3$ Tribenzoat.	71,29	4,95	417,0

I. Teil.

Darstellung von Mono-, Di- und Tribenzoat des Glycerins.

A. Glycerinmonobenzoat.

Dieser Ester wurde zuerst von Berthelot[1]) dargestellt durch 15- bis 20stündiges Erhitzen von Benzoesäure mit Glycerin auf 275°. Nach Berthelot stellt derselbe ein in Alkohol und Äther äusserst leicht lösliches Öl dar, das sich bei der Destillation zersetzt.

Zur Darstellung liess ich ein Molekül Benzoesäure auf ein Molekül Glycerin in der Hitze einwirken. Es wurden 40 gr Benzoesäure und 30,5 gr Glycerin in ein Bombenrohr eingeschlossen, aus welchem die Luft durch Kohlensäure verdrängt war. Letzteres erreichte ich folgendermassen: Das Bombenrohr wurde wie üblich zu einer Kapillare ausgezogen, welche dann abgebrochen wurde; durch wiederholtes Erwärmen des Luftraumes und darauffolgendes Aufsetzen einer mit Kohlensäure gefüllten Pipette füllte sich die Röhre allmählich ganz mit dem schweren Gase. Nun erst wurde die Kapillare durch Zuschmelzen geschlossen. Ich machte die Wahrnehmung, dass sich die Präparate beim Erhitzen unter Anwendung dieser Vorsichtsmassregel gar nicht bräunen, während ich ohne dieselbe sehr dunkle und übelriechende Substanzen erhielt. Das Rohr wurde in einem Schiessofen 10 Stunden auf 225° erhitzt. Steigert man die Temperatur bis 250°, so färbt sich der Röhreninhalt dunkelbraun. Bei Innehalten von Berthelots Angaben erhält man ein ganz dunkles, nach Zersetzungsprodukten riechendes Präparat. In geschmolzenem Zustand ist ein gegenseitiges Auflösen der eingeschlossenen Substanzen zu beobachten.

---

[1]) Chimie organique fondée sur l. synth. II p. 108.

Nach Ablauf der angegebenen Reaktionsdauer befindet sich im Rohr ein wasserhelles, dickflüssiges, nicht erstarrendes Öl. Dieses wurde nun mit Äther in einen Scheidetrichter übergeführt und zur Entfernung der nicht in Reaktion getretenen Benzoesäure mit 10 prozentiger Sodalösung durchgeschüttelt. Nach dem Erschöpfen der wässrigen Lösung mit Äther wurden die ätherischen Auszüge vereinigt, mit wenig Wasser gewaschen und der Äther abgedunstet. Es hinterblieben 31 gr eines zähflüssigen Öles, von welchem eine Probe zur Bestimmung der Verseifungszahl verwendet wurde.

Zu ihrer Feststellung benützte ich die allgemein übliche Methode, welche ich an diesem Beispiele etwas näher ausführen will.

1,3078 gr des Öles wurden in einem ca. 300 ccm fassenden Rundkolben mit 25 ccm säurefreiem Alkohol und 25 ccm $^1/_2$ normaler alkoholischer Kalilauge versetzt und 30 Minuten im siedenden Wasserbade unter Rückflusskühlung erhitzt. Der Überschuss an Kalilauge wurde mit 9,2 ccm $^1/_2$ normaler Salzsäure zurücktitriert. Die Differenz (25 — 9,2) = 15,8 ccm ergibt die zum Verseifen der angewendeten Menge Substanz erforderlich gewesenen ccm $^1/_2$ nom. Kalilauge, welche auf 1 gr der Substanz in mg Kaliumhydroxyd umgerechnet, die Verseifungszahl

V. Z. = 338,2 ergeben.

Diese Zahl zeigt an, dass hier ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat vorliegt. Es ist mir gelungen, diese beiden Körper quantitativ zu trennen. Die Trennung gründet sich auf die bisher unbekannte Löslichkeit des Monobenzoats in Wasser.

Das Gemisch wurde fünfmal mit je 100 ccm warmem Wasser ausgezogen; die wässrige Lösung zunächst auf dem Wasserbad abgedampft, dann in den Trockenschrank gebracht und schliesslich im Vakuumexsikkator bis zu konstantem Gewicht stehen lassen. Dadurch wurden 15 gr eines farblosen, zähflüssigen Öles gewonnen, welches sich nach Verseifungszahl und Analyse als reines Monobenzoat erwies.

1,1850 gr des Öles verbrauchten zur Verseifung:

12,1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,3388 gr KOH

V. Z = 285,8. (Vergl. Tabelle.)

Analyse: 0,2256 gr Substanz ergaben:

0,5056 gr CO_2 und 0,1274 gr H_2O entspr.
61,12 % C und 6,27 % H.
(Vergl. Tabelle.)

Der in Wasser unlösliche Rückstand, noch ca. 15 gr, stellte ein sehr zähflüssiges Öl dar, welches ich zunächst benützte, um seine Verseifungszahl zu ermitteln.

0,8578 gr verbrauchten 11,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge
= 0,3192 gr KOH
V. Z = 372,1.

Diese Verseifungszahl wies auf ein etwas verunreinigtes Dibenzoat hin. Bei nochmaliger Behandlung desselben mit Wasser gingen noch geringe Mengen Monobenzoat in Lösung, was eine geringe Erhöhung der Verseifungszahl zur Folge hatte.

0,8130 gr Substanz verbrauchten:

10,9 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,3052 gr KOH

V. Z = 375,4.

Das im Heisswasserschrank getrocknete Dibenzoat lieferte folgende Analysenresultate:

0,2026 gr Substanz ergaben:
0,5041 gr CO_2 und 0,1024 gr H_2O
entsprechend: 67,86 % C,
5,62 % H.

Glycerindibenzoat wurde bisher nicht genauer beschrieben. Nach Baumann[1]) soll es ein kristallisierbarer Körper vom Schmelzpunkte 70° sein. Ich versuchte daher aus dem oben erhaltenen Dibenzoat, welches ein sehr zähflüssiges Öl darstellte, durch Lösen in verschieden grossen Mengen Alkohol und Petroläther Kristalle zu erhalten, was mir jedoch nie gelang. Bei Verwendung kleiner Mengen

[1]) Berichte, 19, 3221.

von Petroläther schied sich das unveränderte ölige Dibenzoat wieder aus.

Die Tatsache, dass sich aus den Auflösungen meines Dibenzoats in Alkohol und Petroläther keine Kristalle abscheiden lassen, rechtfertigt, gestützt durch die Verseifungszahl, den Schluss, dass sich bei Einwirkung von 1 Molekül Benzoesäure auf 1 Molekül Glycerin unter den angegebenen Versuchsbedingungen kein Tribenzoat bildet. Aus der beim Ausschütteln mit 10 prozentiger Sodalösung erhaltenen wässrigen Lösung konnten nach dem Eindampfen noch einige Gramm Monobenzoat gewonnen werden, welche sich der Ausschüttlung mit Äther entzogen hatten.

Auch nach der zweiten, allgemein üblichen Methode, Glyceride synthetisch darzustellen, versuchte ich zu dem Monoglycerid der Benzoesäure zu gelangen.

10 gr α-Monochlorhydrin vermengte ich in einem Kolben von ca. 100 ccm Inhalt mit 13 gr Natriumbenzoat und erhitzte nach dem Aufsetzen eines Kühlrohres zwei Stunden im Ölbade auf 175°. Das Reaktionsprodukt war ein gelbbraunes Öl, unter welchem sich eine Schichte Chlornatrium befand. Zur vollständigen Beseitigung des Monochlorhydrins setzte ich nun einen Überschuss von 5 gr Natriumbenzoat zu und erhitzte abermals eine Stunde. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit wenig Wasser gewaschen. Beim Abdunsten des Äthers hinterblieben 13,67 gr eines zähflüssigen, braunen Öles, welches absolut chlorfrei war, jedoch schwach saure Reaktion zeigte, welche durch Schütteln der ätherischen Auflösung mit 2 prozentiger Sodalösung weggenommen wurde. Mit einer Probe des aus dem Äther gewonnenen Öles wurde die Verseifungszahl bestimmt, welche dasselbe als ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat charakterisierte:

1,4218 gr Substanz verbrauchten:

$$17{,}6 \text{ ccm } \frac{n}{2} \text{ Kalilauge} = 0{,}4928 \text{ gr KOH}$$

$$\textbf{V. Z} = \textbf{346,6.}$$

Durch fünfmalige Digestion mit warmem Wasser erhielt ich ein gelblich gefärbtes Monobenzoat, in überwiegendem Masse jedoch wasserunlösliches Dibenzoat.

0,7644 des ersteren verbrauchten bei der Verseifung:

19,3 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,2162 gr KOH

V. Z: 282,7.

1,2910 gr Dibenzoat verbrauchten:

17,2 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,4816 gr KOH

V. Z: 373,1.

Aus diesem Dibenzoat konnten durch Lösen in Alkohol und Stehenlassen keine Kristalle abgeschieden werden. Es war also bei der Reaktion kein Tribenzoat entstanden. Jedoch war neben Monobenzoat auch eine bedeutende Menge Dibenzoat gebildet worden; die Reaktion verläuft also nicht so glatt, wie nach der chemischen Gleichung zu erwarten wäre.

B. Glycerindibenzoat.

Bei einem weiteren, auf die Darstellung von Dibenzoat gerichteten Versuch schloss ich 40 gr Benzoesäure (= zwei Moleküle) und 15,24 gr Glycerin in ein Bombenrohr ein, wie früher angegeben, und erhitzte 10 Stunden auf 225°. Nach der unter A angegebenen Weiterverarbeitung erhielt ich 9,5 gr eines in Wasser löslichen Öles und 24 gr eines in Wasser unlöslichen Öles, deren Konstanten die von Mono- und Dibenzoat waren.

I. Monobenzoat: 0,1940 gr Substanz ergaben:
0,4350 gr CO_2 und 0,1104 gr H_2O
entspr.: 61,16 % C. 6,32 % H.

1,7476 gr Substanz verbrauchten:
17,7 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,4956 gr KOH

V. Z. = 283,6.

II. Dibenzoat: 0,1808 gr Substanz ergaben:
0,4492 gr CO_2 und 0,0882 gr H_2O
entspr.: 67,78 % C. und 5,42 % H.

1,5172 gr des Öles verbrauchten:
20,2 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5656 gr KOH

V. Z. = 372,8.

Man ersieht hieraus, dass auch bei Einwirkung von 2 Molekülen Benzoesäure auf 1 Molekül Glycerin ein Gemisch von Mono- und Dibenzoat entsteht, nur mit dem Unterschiede, dass unter diesen Bedingungen mehr Dibenzoat gebildet wird.

Ich ging nun dazu über, das Dibenzoat nach der zweiten Methode, nämlich aus α-Dichlorhydrin und Natriumbenzoat darzustellen.

10 gr α-Dichlorhydrin wurden mit 22,5 gr Natriumbenzoat vermengt und in einem mit Steigrohr versehenen Kolben im Ölbad zwei Stunden auf 190° erhitzt. Da sich das mittelst Äther vom gebildeten Kochsalz getrennte Reaktionsprodukt noch chlorhaltig erwies, wurde es nach guter Vermengung mit 5 gr Natriumbenzoat nochmals drei Stunden auf 190° erhitzt. Das nunmehr resultierende, gelb gefärbte Öl wurde den Salzen mit Äther entzogen und die ätherische Lösung mit wenig Sodalösung und schliesslich mit Wasser gewaschen. Die Verseifungszahl des Rohproduktes ergab sich wie folgt:

1,5270 gr des Öles verbrauchten:
20,2 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5656 gr KOH

V. Z: 370,4.

Dieses Resultat liesse den Schluss auf ein nicht ganz reines Dibenzoat zu; die nähere Untersuchung ergab aber, dass hier ein Dibenzoat vorlag, dem geringe, sich gegenseitig kompensierende Mengen von Mono- und Tribenzoat beigemengt waren.

Durch Digestion mit warmem Wasser konnte ich geringe Mengen eines Öles in Lösung bringen, welches ebenso

wie der in Wasser unlösliche Teil der Verseifung unterworfen wurde.

1. Wasserlöslicher Teil:

0,2886 gr des Öles verbrauchten:

14,8 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge = 0,0828 gr KOH

V. Z = 287,2.

2. Wasserunlöslicher Teil.

1,1054 gr Substanz verbrauchten:

15,8 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,4424 gr KOH

V. Z: 400,2.

Der wasserlösliche Teil ist also wieder Monobenzoat; durch dessen Hinwegnahme wurde die Verseifungszahl des unlöslichen Teiles weit über die des Dibenzoats erhöht. Es lag daher die Vermutung nahe, dass ich es hier mit einem Gemisch von Di- und Tribenzoat zu tun hatte.

Zur Abscheidung des Tribenzoats löste ich den immer noch öligen Körper in 96prozentigem Alkohol und überliess die Lösung einige Zeit der Ruhe. Es schieden sich seidenglänzende, nadelförmige Kristalle aus, welche nach dem Umkristallisieren den Schmelzpunkt 76° zeigten und die Verseifungszahl des Tribenzoats gaben.

0,4610 gr Substanz verbrauchten:

6,8 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,1904 gr KOH

V. Z: 413,0.

Als nach starkem Einengen des Alkohols keine Kristalle mehr zur Ausscheidung kamen, dunstete ich den Rest desselben vollkommen ab und trocknete das zurückgebliebene Öl im Vakuumexsikkator.

Bei Bestimmung der Verseifungszahl ergaben sich folgende Werte:

1,5578 gr des Öles verbrauchten:

20,9 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5852 gr KOH

V. Z: 375,7.

Bei der Einwirkung von Natriumbenzoat auf α-Dichlorhydrin bildet sich also neben Dibenzoat, welches bei weitem die Hauptmenge ausmacht, in geringer Menge auch Mono- und Tribenzoat. Mit der Ermittlung der günstigsten Versuchsbedingungen dieser Reaktionen habe ich mich nicht näher befasst.

Weniger günstige Resultate ergab ein Versuch mit dem Silbersatz der Benzoesäure. 3 gr α-Monochlorhydrin wurden mit 6,22 gr Silberbenzoat und 20 ccm absolutem Alkohol in ein Bombenrohr eingeschlossen und drei Stunden auf 125° erhitzt. Die gelblich gefärbte alkoholische Lösung, welche nach Acetaldehyd roch, wurde vom grauen Niederschlag abfiltriert und eingedampft. Es blieb ein weisser, kristallisierter Körper von saurer Reaktion zurück, dessen Schmelzpunkt bei 121° lag. Durch Behandeln der ätherischen Lösung dieses Körpers mit 10prozentiger Sodalösung wurde derselbe der Lösung vollständig entzogen. Es war also bei der Reaktion Benzoesäure gebildet worden.

C. Darstellung von Glycerintribenzoat.

Das Glycerintribenzoat, das als Ausgangsmaterial für die späteren Verseifungsversuche dienen sollte, wurde nach Baumanns Methode dargestellt. Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Glycerin war schon öfter Gegenstand ausführlicher Untersuchungen. Die Chemiker Stohmann, Rodatz und Herzberg[1]) stellten Tribenzoat nach der Schotten-Baumannschen Reaktion dar und erhielten durch kräftiges Schütteln unter Abkühlung aus 1 Molekül Glycerin und 3 bis 4 Molekülen Benzoylchlorid in alkalischer Lösung zum überwiegenden Teil Glycerintribenzoat vom Schmelzpunkte 72,4 bis 73°.

Baumann[2]) hingegen fand, dass Glycerin beim Schütteln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge ein festes

[1]) Journal f. pr. Chem. 36, II, 355.

[2]) Berichte, 19, 3221.

Estergemenge liefert, welches zum grössten Teil aus Glycerindibenzoat vom Schmelzpunkt 70° besteht.

Ein Jahr später prüfte Dietz[1]) die Reaktion und fand, dass bei Anwendung verschiedener Mengen von Benzoylchlorid gemäss seinen Analysenresultaten immer Gemische von Di- und Tribenzoat auftreten. Schliesslich hat Balbiano[2]) die Reaktion ausführlicher untersucht und kommt seinem Versuche zufolge zu dem Resultat, dass »das erste und auch das einzige Produkt, welches beim Benzoylieren des Glycerins vermittelst der Baumannschen Methode entsteht, das Tribenzoin sei.«

Diese sich widersprechenden Angaben veranlassten mich, den Verlauf dieser Reaktion näher zu untersuchen. Beim ersten Versuch liess ich auf eine Lösung von 1 Molekül Glycerin in einer 10prozentigen Natriumhydroxydlösung 5 Moleküle Benzoylchlorid einwirken. Der Reaktionsverlauf wäre dabei theoretisch folgendermassen zu denken:

$$\begin{aligned} & C_3H_5\,(OH)_3 + 5\,C_6H_5\,COCl + 7\,NaOH = \\ & CH_2\,OOC\,C_6H_5 \\ = & CH\,OOC\,C_6H_5 + 2\,C_6H_5\,COONa + 5\,NaCl \\ & CH_2\,OOC\,C_6H_5 \qquad\qquad\qquad\qquad + 5\,H_2O. \end{aligned}$$

Zur Darstellung wurden 20 gr Glycerin in einem starkwandigen Gefäss mit 650 ccm 10prozentiger Natronlauge vermengt und in einer Kältemischung gekühlt. Dann liess ich unter ständigem Rühren mit einem Flügelrührer 152,2 gr Benzoylchlorid zutropfen. Die Temperatur stieg hierbei von — 5° auf + 5°. Das Reaktionsprodukt bildete eine zähe, weisse Masse, welche stark nach Benzoylchlorid roch und sich nur schwer davon befreien liess. Der Körper wurde in eine 2prozentige Natriumhydroxydlösung gebracht und oftmals mit derselben durchgeschüttelt, wobei er nach mehreren Stunden erstarrte. Die feste Masse konnte nun mit verdünnter Natronlauge in einer Reibschale fein verrieben werden und verlor dadurch den Geruch nach Benzoylchlorid alsbald vollständig. Der gut ausgewaschene und

---

[1]) Zeitschr. f. physiol. Ch. 11, 472.

[2]) Berichte, 1904, 155.

getrocknete weisse Körper, der in einer Ausbeute von 80 bis 85% vom angewandten Glycerin entstand, wurde in Alkohol gelöst und in mehreren Fraktionen auskristallisieren gelassen. Das Tribenzoat kristallisiert in langen, farblosen Nadeln, welche sich typisch zu konzentrischen Büscheln vereinigen. Die erste Fraktion, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, schmolz bei 76°; die Schmelzpunkte der folgenden Fraktionen lagen zwischen 74 und 70°. In der Mutterlauge dieser Kristallisationen reicherte sich ein ölartiger, dickflüssiger Körper in einer Menge von 0,5 gr an, welcher auch bei langem Stehen nicht fest wurde.

Die Konstanten der ersten Fraktion vom Schmelzpunkte 76° erwiesen diese als reines Tribenzoat.

0,1546 gr Substanz ergaben:

0,4041 gr CO_2 und 0,0704 gr H_2O

entsprechend: 71,28% C,

5,06% H.

Die ersten Kristallisationen von drei verschiedenen Darstellungen ergaben folgende Verseifungszahlen:

	gr Substanz	verbr. ccm $\frac{n}{2}$ Kalilg.	gr KOH	V. Z.
1	2,5528	37,9	1,0612	415,7
2	2,2130	33,0	0,9240	417,5
3	2,4470	36,5	1,0220	417,7

Der beim Umkristallisieren des Tribenzoats in der Mutterlauge verbleibende Rückstand zeigte eine Verseifungszahl von 395,5. Dieser Körper konnte nicht reines Tribenzoat sein; meiner Vermutung nach war es ein Gemisch von Di- und Tribenzoat, wovon mich spätere Versuche überzeugten.

Die ursprüngliche, alkalische Reaktionsflüssigkeit nebst den Waschwässern wurden mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die abgeschiedene Benzoesäure durch Ausschütteln mit Äther entfernt. Die mit Pottasche neutrali-

sierte und eingedampfte Lösung lieferte noch 2,8 gr Glycerin. Es wurde also durch diese Benzoylierung mit 2 Molekülen Überschuss an Benzoylchlorid nicht alles Glycerin verestert.

Verwendet man auf 1 Molekül Glycerin nur 4 oder 3 Moleküle Benzoylchlorid, so sinkt die Ausbeute an Tribenzoat auf 50 und 45 %. Das anfangs ölige Produkt benötigt bei der Behandlung mit verdünnter Natronlauge sehr lange Zeit, bis es fest wird. Die aus Pretroläther erhaltenen Fraktionen zeigten unscharfe Schmelzpunkte von 70,5 — 68 65 — 60°. Auch hier konnten nicht kristallisierende, ölartige Körper isoliert werden. Die Menge dieser Öle war nicht sehr gross, reichte jedoch in einem Falle hin, die Verseifungszahl zu bestimmen.

1,4278 gr Substanz vorbrauchten:

19,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5432 gr KOH

V. Z: 380,4.

Diese Zahl kommt wiederum einem Gemisch von Di- und Tribenzoat zu; liegt sogar dem theoretischen Werte von Dibenzoat nahe.

In der alkalisch-wässrigen Lösung, in welcher die Benzoylierung vorgenommen wurde, konnte kein Monobenzoat aufgefunden werden; wahrscheinlich war die am Ende der Reaktion vorhandene Menge sehr gering und ist in der stets alkalischen Lösung der Verseifung anheimgefallen.

Unwiderlegbar sicher wird die Bildung von Mono- und Dibenzoat neben Tribenzoat, wenn bei der Benzoylierung Überschuss an Glycerin vorhanden ist.

Benzoylierung von Glycerin mit einer unzureichenden Menge von Benzoylchlorid.

Unter gleicher Versuchsanordnung wie in C beschrieben, liess ich diesesmal zu einer Lösung von 230 ccm Natronlauge (10 %) und 100 gr Glycerin (2 Mol.) unter Rühren und Kühlen 76 gr Benzoylchlorid (1 Mol.) innerhalb einer Stunde zutropfen. Es bildete sich eine ölige Masse, welche den Geruch nach Benzoylchlorid durch kräftiges Schütteln

mit der Natronlauge alsbald verlor, aber nicht erstarrte. Die wässrige Lösung wurde nun abgegossen, das Estergemenge in Äther gelöst und gewaschen. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieben 44 gr eines wasserklaren, zähflüssigen Öles, in welchem sich bei längerem Stehen Kristalle ausbildeten. Ich extrahierte nun zunächst wiederholte Male mit warmem Wasser, wodurch 5 gr Monobenzoat in Lösung gingen.

1,0276 gr Substanz verbrauchten bei der Verseifung:

10,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,2912 gr KOH

V. Z: 283,4.

Der in Wasser unlösliche Teil wurde in Alkohol gelöst und der Ruhe überlassen, wobei 22 gr Tribenzoat in den bekannten, nadelförmigen, zu Büscheln vereinigten Kristallgebilden ausfielen. Nach dem Umkristallisieren zeigten diese den Schmelzpunkt 76° und besassen die dem Tribenzoat zukommende Verseifungszahl:

2,3216 gr verbrauchten:

34,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,9632 gr KOH

V. Z: 414,8.

Nachdem sich aus der eingeengten alkoholischen Lösung keine Kristalle mehr ausschieden, wurde der Alkohol abgedunstet. Die letzten Reste Tribenzoat, welche das Dibenzoat noch gelöst enthalten konnte, wurden durch wiederholtes Extrahieren mit kleinen Mengen Petroläther entfernt. Das Tribenzoat ist in diesem Lösungsmittel bedeutend leichter löslich, als das Dibenzoat. Eine Probe des resultierenden, ca. 17 gr schweren zähflüssigen Öles wurde der Verseifung unterworfen.

1,4204 gr Substanz verbrauchten:

19,1 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5348 gr KOH

V. Z: 376,5.

Aus diesem Versuche geht hervor, dass bei der Benzoylierung von Glycerin Mono-, Di- und Tribenzoat gebildet

werden. Die Tatsachen, dass der sich abscheidende Körper bei jeder Darstellung anfangs ölige Konsistenz besitzt, ferner dass bei Vorhandensein von überschüssigem Glycerin eine grössere Menge Mono- und Diglycerid gefunden wird, lassen die Annahme berechtigt erscheinen, dass die Benzoylierung von Glycerin in alkalischer Lösung über die Zwischenstufen des Mono- und Diglycerids vor sich geht, bis endlich das vollkommen benzoylierte Endprodukt, das Tribenzoat, entsteht. Die Menge des gebildeten Mono- und Dibenzoats nimmt mit der Vermehrung des Benzoylchlorids immer mehr ab. Bei Anwendung von 5 Molekülen Benzoylchlorid auf 1 Molekül Glycerin wird am Ende der Reaktion fast ausschliesslich Tribenzoat vorgefunden. Die in den Berichten 1904, pag. 155 von Balbiano erschienene Erklärung der Esterifizierung nach der Baumannschen Reaktion, wonach das erste und einzige Produkt bei der Benzoylierung von Glycerin Tribenzoat sein sollte, ist also nicht richtig. Der von Balbiano angegebene Schmelzpunkt 71,5° lässt im Gegenteil vermuten, dass er ein durch Dibenzoat verunreinigtes Tribenzoat in Händen hatte.

Bemerken will ich noch, dass Petroläther zur Umkristallisation von Tribenzoat ungeeignet ist, wenn dasselbe durch geringe Mengen Mono- und Dibenzoat verunreinigt ist. Es bleiben nämlich dann dem auskristallisierenden Tribenzoat stets gewisse Mengen dieser in Petroläther sehr schwer löslichen Körper beigemengt.

Eigenschaften.

1. Monobenzoat ist in reinem Zustande ein farbloses, zähes Öl, welches sich bei der Destillation zersetzt. Es ist leicht löslich in Alkokol und Äther, lässt sich jedoch aus wässrigen Lösungen nicht leicht durch Äther ausschütteln. Mit heissem Wasser ist es in jedem Verhältnis mischbar, in kaltem dagegen ist es schwerer löslich. An der Luft zieht es Feuchtigkeit an; beim Trocknen sind die letzten Spuren Wasser nur schwer zu entfernen. In diesen beiden Eigenschaften und der Wasserlöslichkeit gleicht das Monobenzoat ganz dem Glycerin. Schwer löslich ist es in Petroläther, leichter in Benzol.

2. Dibenzoat stellt in reinem Zustande ein sehr zähflüssiges Öl dar, welches nicht kristallisierbar ist und sich nicht ohne Zersetzung destillieren lässt. Es ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

3. Tribenzoat ist ein fester Körper, der in langen, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 76° kristallisiert. In der Literatur findet man sehr abweichende Angaben über den Schmelzpunkt des Tribenzoats: 76 bis 76,5° (Skraup, M. 10, 393), 70,5° (Fritsch, B. 24, 779), 72,4 bis 73° (Stohmann, J. pr. 36, 353), 74° (Van Romburg, J. B. 1882, 650), 71,5 bis 72° (Balbiano, B. 1903, 1571). Meine Versuche ergaben für das Tribenzoat nach sorgfältiger Reinigung durch Umkristallisieren aus Alkohol immer den Schmelzpunkt 76°. Dies ist demnach der reinem Tribenzoat zukommende Schmelzpunkt, während die früher zu niedrig gefundenen Schmelzpunkte Gemischen von Tri- und Dibenzoat zuzuschreiben sein dürften. Tribenzoat lässt sich nicht ohne Zersetzung destillieren. Bei einem Destillationsversuche im Vakuum ging bei 240° und 11 mm Druck Glycerin über, während sich der Hals des Fraktionskolbens mit Benzoesäure beschlug. Es ist sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, viel schwerer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

II. Teil.

Partielle Verseifungsversuche mit Glycerintribenzoat.

a) Verseifungen in alkoholischer Lösung.

Die partielle Verseifung von Glyceriden in alkoholischer Lösung ist von Kossel[1]), Krüger, Bell[2]) und Henriques[3]) eingehend studiert worden. Meine Versuche bestätigen die Behauptungen von Henriques, dass eine zur völligen Verseifung ungenügende Menge Alkali, unter Abspaltung der dem Alkali äquivalenten Menge Benzoesäure und des gesamten Glycerins, glatt die entsprechende Menge Äthylester bildet.

Zur Überprüfung dieser Angaben wurden 5,1085 gr Tribenzoat unter Erwärmen in 20 ccm 96prozentigem Alkohol gelöst. Die kalte, klare Lösung wurde mit 25,3 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge (das ist $^1/_3$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) versetzt und 24 Stunden stehen gelassen. Es schieden sich hierbei feine Kristallnadeln von benzoesaurem Kalium ab. Nach Ablauf der angegebenen Zeit konnte das noch vorhandene freie Alkali mit einem Tropfen $^1/_2$ normaler Salzsäure zurücktitriert werden.

Bis auf Spuren war also alle Kalilauge beim Reaktionsverlaufe verbraucht worden. Die Verseifungsflüssigkeit besass intensiven Geruch nach Benzoesäureäthylester; sie wurde nach dem Verdünnen mit dem doppelten Volumen Wasser zur Isolierung des Unverseiften mit Äther ausgeschüttelt. Die mit Wasser gewaschene ätherische Lösung hinterliess beim Abdunsten 3,75 gr eines wasserklaren, leicht beweglichen Öles von dem charakteristischen Geruche des Benzoesäureäthylesters. Dieses Öl ging bei der Wasserdampfdestillation vollständig in die Vorlage über und liess sich

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. 15, 321.
[2]) Chemiker-Ztg. 1900; 24, 814.
[3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898; 338 und 697.

bei gewöhnlichem Barometerstand und einer Temperatur von 212° unzersetzt destillieren. Die theoretische Verseifungszahl des Benzoesäureäthylesters ist 374,3, praktisch verbrauchten

2,7160 gr Substanz 36,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge

= 1,0192 gr KOH

V. Z: = 375,2.

Die vom Äther getrennte wässrige Verseifungsflüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die hiedurch abgeschiedene Benzoesäure mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieben 1,515 gr Benzoesäure (gegen 1,54 gr der Theorie) vom Schmelzpunkte 121°. Die von der Benzoesäure befreite, mit Pottasche neutralisierte wässrige Lösung wurde vollkommen eingedampft und längere Zeit auf dem Wasserbad und sodann im Vakuumexsikkator getrocknet. Hierauf konnte das Glycerin den Kalisalzen mit absolutem Alkohol entzogen werden. Seiner Menge nach betrug es 1,1 gr (gegen 1,16 gr der Theorie). Es war also, unter Abspaltung der der zugesetzten Menge Kalilauge entsprechenden Menge Benzoesäure und des gesamten Glycerins, die dem Reste der Benzoesäure entsprechende Menge Benzoesäureäthylester entstanden.

Bei seinen Versuchen mit Leinöl konnte Henriques feststellen, dass es bei Anwendung von nur 10% der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkali nicht mehr gelingt, die unverseiften Glyceride total in die Äthylester überzuführen. Bei Untersuchung des bei der Wasserdampfdestillation verbleibenden Rückstandes erhielt er ferner Zahlen, die seiner Ansicht nach auch auf Gemische von Di- und Triglyceriden bezogen werden konnten. Da er aber später bei einer partiellen Verseifung von Mandelöl Werte erhielt, welche nur wenig von denen des ursprünglichen Mandelöles abwichen, kam er von der Annahme entstandener Mono- und Diglyceride wieder ab und schrieb die früheren Resultate einer partiellen hydrolytischen Spaltung der Triglyceride bei der Wasserdampfdestillation zu.

Ich wollte nun an dem Glycerintribenzoat nochmals untersuchen, ob bei teilweiser Überführung desselben in Äthylester der nicht umgewandelte Teil noch aus reinem Tribenzoat besteht, oder ob nicht doch Mono- und Dibenzoat gebildet werden.

Zu diesem Zwecke versuchte ich zunächst die Bildung von Äthylester durch Anwendung verdünnten Alkohols herabzudrücken und nahm partielle Verseifungen in 85- und 75prozentigen Lösungen vor. Das Ergebnis dieser Versuche war das gleiche wie früher. Über 75 Prozent hinaus konnte der Alkohol nicht verdünnt werden, da sonst zur Lösung des Tribenzoats zu grosse Mengen nötig gewesen wären. Ich suchte nun zum Ziele zu gelangen durch Verminderung der zugesetzten Menge Alkali und führte folgenden Versuch aus:

Es wurden 10 gr Tribenzoat in 75 ccm Alkohol gelöst und die klare Lösung mit 7,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge, das sind 5 % der zur völligen Verseifung nötigen Menge, versetzt. Nach 24stündigem Stehen wurde in dem Verseifungsgemisch, das ich wie oben erwähnt verarbeitete, vorgefunden:

10,1 gr Benzoesäureäthylester	(theoretisch 10,6 gr)
0,4 gr Benzoesäure	(theoretisch 0,45 gr)
2,12 gr Glycerin	(theoretisch 2,28 gr)

Es war also auch bei Verwendung von nur 5 % der zur völligen Verseifung nötigen Menge Alkali und 24stündiger Einwirkungsdauer eine totale Überführung des unverseiften Triglycerids in Äthylester unter gleichzeitiger Abspaltung der ganzen Menge Glycerin erfolgt. Deutlich zeigte dieser Versuch die Gewichtszunahme, welche die Summe aus Unverseiftem und der abgespaltenen Säure erfährt, deren Beobachtung Henriques zur Vermutung der Bildung von Äthylester führte.

Eine nur teilweise Überführung des unverseiften Tribenzoats in den Äthylester konnte erst erreicht werden, als bei Verwendung von 5 % Alkali die Reaktion nach zwei Minuten durch Titration des noch freien Alkalis zum Stillstand gebracht wurde.

Wie bei dem vorausgehenden Versuche wurden 10 gr Tribenzoat in abgekühlter, alkoholischer Lösung mit 7,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge versetzt und das Gemisch 2 Minuten gut durchgeschüttelt. Hierauf wurde der Überschuss der Kalilauge unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator mit 4,3 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert. Die Reaktionsflüssigkeit wurde nun mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Der nach dem Verdampfen des Äthers verbleibende Rückstand stellte ein zähflüssiges, gelblich gefärbtes Öl dar, welches starken Geruch nach Benzoesäureäthylester besass. Bevor ich nun zur Trennung dieses Esters von unverändertem Tribenzoat und möglicherweise vorhandenen Abbauprodukten durch die Wasserdampfdestillation schritt, versuchte ich durch Digestion mit warmem Wasser Monobenzoat in Lösung zu bringen.

Überraschender Weise lieferten die abgedampften, wässrigen Extraktionen 1,04 gr eines geruchlosen, dickflüssigen Öles, dessen Verseifungszahl aus dem Folgenden zu entnehmen ist.

0,8430 gr Substanz verbrauchten:

21,4 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,2403 gr KOH

V. Z: 285,1.

Es lag also tatsächlich Monobenzoat vor. Der in Wasser unlösliche Teil wurde nun einer Wasserdampfdestillation unterworfen, bei welcher in kurzer Zeit 4,2 gr Äthylester der Benzoesäure übergingen, während 4,4 gr eines geruchlosen, zähflüssigen Öles hinterblieben. Von einer Probe dieses Rückstandes wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator die Verseifungszahl bestimmt.

0,8842 gr des Öles verbrauchten:

31,2 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3504 gr KOH

V. Z: 396,6.

Diese Zahl liess auf ein Gemisch von Di- und Tribenzoat schliessen. Das Öl wurde daher in 96prozentigem Alkohol gelöst, worauf beim Abkühlen seideglänzende Kri-

stalle von Tribenzoat ausfielen. Der Schmelzpunkt derselben lag bei 76°. Bei der Verseifung verbrauchten:

0,7494 gr Substanz 27,6 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3102 gr KOH

V. Z: 414,1.

Als nach starkem Einengen der Mutterlauge von dem Tribenzoat keine Kristalle mehr erhältlich waren, wurde der Rest des Alkohols vollständig abgedunstet und als Rückstand 1,7 gr eines gelblich gefärbten, sehr zähflüssigen Öles erhalten, welches nicht kristallisiert werden konnte. Die Verseifungszahl charakterisierte es als Dibenzoat.

0,9812 gr Substanz verbrauchten:

33,1 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3717 gr KOH

V. Z: 378,8.

Aus der ursprünglichen, von dem Unverseiften durch Ausschütteln mit Äther befreiten, alkoholischen Verseifungsflüssigkeit konnten noch 0,2 gr Benzoesäure und 0,38 gr Glycerin isoliert werden.

Dieser Versuch beweist, dass bei der Verseifung in alkoholischer Lösung neben der intermediären Bildung von Äthylester ein Abbau der Triglyceride über die Zwischenstufen der Di- und Monoglyceride hergeht. Die Mono- und Diglyceride scheinen leicht weiter zu zerfallen unter Abspaltung der gesamten Menge Glycerin, während die Benzoesäure mit Äthylalkohol in Reaktion tritt. Da der Reaktionsverlauf ein sehr rascher ist, so hat man bisher nur das Endstadium dieses Vorganges beobachtet.

Nicht unerwähnt darf gelassen werden, dass bei Behandlung einer Probe reinen Tribenzoats mit Wasserdampf von Siedehitze (vgl. die Trennung des Benzoesäureäthylesters vom Di- und Tribenzoat bei vorstehendem Versuche) keinerlei Veränderungen des Triglycerids beobachtet werden konnte.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Da sich die Anwendung von Alkohol wegen der Bildung von Äthylester bei der partiellen Verseifung von Glyceriden verbietet, verwendete ich für eine weitere Verseifung in

homogener Lösung Aceton. Das Aceton löst nämlich das Tribenzoat schon in der Kälte leicht, ist mit Wasser mischbar und beteiligt sich bei der Verseifungsreaktion nicht.

Zur Ausführung eines Versuches wurden 15 gr Tribenzoat in 100 ccm reinem Aceton gelöst. Die klare Lösung wurde nach dem Abkühlen mit 12,4 ccm dreifach normaler Kalilauge (d. i. der dritte Teil der zur völligen Verseifung nötigen Menge) versetzt und unter öfterem Umschütteln 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach abgelaufener Reaktion erzeugte eine zugesetzte Auflösung von Phenolphtaleïn in Aceton keine Rotfärbung mehr, ein Beweis, dass alle Kalilauge zur Verseifung verbraucht worden war. Das Aceton wurde nun abdestilliert, der hinterbleibende Rückstand mit Äther und Wasser in einen Scheidetrichter gespült und die ätherischen Ausschüttlungen nach dem Waschen mit möglichst wenig Wasser vom Lösungsmittel durch Abdestillieren befreit. Es hinterblieb ein zähflüssiges Öl, welches nicht unverändertes Tribenzoat sein konnte, um so weniger, als seine Menge 10,43 gr war und doch nach dem Verbrauch der Kalilauge $^1/_3$ der gesamten Menge Tribenzoat verseift sein musste. Es liess sich in dem Öl unschwer wieder ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzoat feststellen und in der früher ausgeführten Weise die Scheidung vornehmen. Bei der Digestion mit warmem Wasser gingen 0,63 gr eines farblosen Öles in Lösung, von dem ich die Verseifungszahl bestimmte.

0,6304 gr Substanz verbrauchten:

$$15{,}9 \text{ ccm } \frac{n}{5} \text{ Kalilauge} = 0{,}1786 \text{ gr KOH}$$

V. Z: 283,2.

Das wasserlösliche Öl wird durch diesen Verseifungswert als Monobenzoat charakterisiert.

Das in Wasser unlösliche Öl, welches eine Verseifungszahl von 397,9 besass, stellte ein Gemisch von Di- und Tribenzoat dar, zu deren Trennung ich die Kristallisation aus Alkohol benützte. Es wurden seideglänzende, nadelförmige Kristalle gewonnen, welche im reinen Zustande einen Schmelzpunkt von 76° besassen und sich durch die Verseifungszahl als Tribenzoat identifizieren liessen.

1,1052 gr Substanz verbrauchten:

40,8 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,4581 gr KOH

V. Z: 414,6.

Aus der alkoholischen Mutterlauge der Tribenzoatfraktionen erhielt ich nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 4,6 gr eines nicht kristallisierenden Öles, welches nach seinen Eigenschaften und besonders durch seine Verseifungszahl als Dibenzoat erkannt wurde.

0,9132 gr des Öles verbrauchten:

30,5 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3425 gr KOH

V. Z: 375,7.

Der durch diese Versuche geführte Nachweis für die Anwesenheit von Mono- und Diglycerid findet eine weitere Bestätigung durch die unzureichende Menge Glycerin, welche in der ursprünglichen Verseifungsflüssigkeit gefunden wurde.

Durch Ansäuern der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther wurde die der angewendeten Menge Kalilauge entsprechende Menge Benzoesäure gewonnen (4,38 gr gegen 4,54 gr der Theorie). Die mit Pottasche neutralisierte Lösung wurde vollständig abgedampft und der verbleibende Rückstand mit absolutem Alkohol extrahiert.

Es ergaben sich hierbei nur 0,38 gr Glycerin, während bei tetramolekularem Verlauf der Reaktion und nach der abgespaltenen Benzoesäure 1,14 gr gefunden werden müssten.

Es ist also gelungen, die Bildung von Mono- und Diglycerid bei partieller Verseifung in homogener Lösung experimentell nachzuweisen. Der Versuch bestätigt die Richtigkeit der von Geitel und Kremann durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes abgeleiteten theoretischen Schlüsse.

c) Verseifung mit Wasser unter Druck.

Eine in der Technik in grossem Massstabe ausgeführte Art der Verseifung ist diejenige mit gespanntem Wasserdampf, welche in einem Druckgefässe, dem Autoklaven, vorgenommen wird. Diesem Verfahren entsprechende Labora-

toriumsversuche führte Henriques[1]) aus, indem er Mandelöl 8 Stunden hindurch auf 250 bis 270° erhitzte und mit Wasserdampf behandelte. Er konnte feststellen, dass ca. 10% der gesamten Säuren abgespalten wurden und überdestillierten, während der nicht destillierte Teil nach dem Entfernen von Fettsäuren und Glycerin annähernd wieder die Konstanten des Mandelöles zeigte und keine Acetylzahl besass. J. Kellner[2]) dagegen kam durch eingehende Versuche zu der Annahme, dass bei partieller Hydrolyse von Palmkernöl im Autoklaven Mono- und Diglyceride gebildet werden.

Zur praktischen Ausführung der Verseifung mit Wasser wurden 10 gr Tribenzoat mit 0,892 gr destilliertem Wasser (das sind $^2/_3$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge Wasser) 7 Stunden im zugeschmolzenen Bombenrohr auf 200° erhitzt.

Nach dem Erkalten zeigte der Rohrinhalt zähflüssiges, öliges Aussehen. Diese Masse wurde mit Äther und Wasser in einen Scheidetrichter übergeführt und zur Entfernung frei gewordener Benzoesäure mit 10prozentiger Sodalösnng durchgeschüttelt. Nach dem Trennen beider Schichten wurde die ätherische Lösung eingedampft und als Rückstand ein wasserhelles, zähflüssiges Öl erhalten. Schon nach seiner Konsistenz konnte dieses nicht unverändertes Tribenzoat sein, sondern liess wieder ein Gemisch von Mono-, Di- und Tribenzoat vermuten.

Bei Behandlung mit warmem Wasser konnten ca. 0,68 gr eines zähflüssigen Öles in Lösung gebracht werden, dessen Verseifungszahl ich ermittelte:

0,5020 gr Substanz verbrauchten:

12,7 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1426 gr KOH

V. Z: 285,1.

Das verseifte Öl war also ohne Zweifel Monobenzoat. Von einer Probe des in Wasser unlöslichen Öles (ca. 6,05 gr) wurde ebenfalls die Verseifungszahl festgestellt.

0,9184 gr des Öles verbrauchten:

31,8 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3571 gr KOH

V. Z: 388,8.

---

[1]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1898, 697.

[2]) Chem. Zeitg. 1909; 33, 453.

Da ich nach diesem Werte annehmen musste, dass das Öl noch ein Gemisch von Di- und Tribenzoat sei, löste ich in Alkohol und konnte durch Fraktionieren einen kristallisierten Körper von einem zähflüssigen, nicht kristallisierenden Öle trennen. Die Kristalle zeigten rein den Schmelzpunkt 76°. Bei der Verseifung verbrauchten:

1,4640 gr Substanz 21,7 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,6076 gr KOH

V. Z: 415,0.

Das in der Mutterlauge in einer Menge von ca. 3 gr verbliebene, nicht kristallisierende Öl lieferte bei der Verseifung folgende Werte:

1,5924 gr der Substanz verbrauchten:

21,4 ccm $\frac{n}{2}$ Kalilauge = 0,5992 gr KOH

V. Z: 376,6.

Es liegt also annähernd reines Dibenzoat vor.

Aus der beim Waschen der ätherischen Lösung des Reaktionsproduktes mit Sodalösung erhaltenen wässerigen Lösung konnten durch Ansäuern mit Schwefelsäure 3,41 gr Benzoesäure abgeschieden werden.

Die Menge des gebildeten Glycerins betrug 0,28 gr gegen 0,85 gr der Theorie bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion.

Aus diesen Ergebnissen geht hervor, dass die Verseifung eines Triglycerids mit Wasserdampf unter Druck stufenweise vor sich geht.

d) Verseifung mit wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde.

Über die Verseifung des Tribenzoats mit wässriger Natronlauge veröffentlichte Balbiano 1903 in den Berichten (pag. 1571) eine Abhandlung. Nach seinen Versuchen soll bei der unvollständigen Verseifung des Tribenzoats der unverseifte Rückstand reines Triglycerid sein. Balbiano ging von einem Tribenzoat mit dem Schmelzpunkte 71,5 bis 72° aus; nach meinen Versuchen kommt reinem Tribenzoat der Schmelzpunkt 76° zu. Er stützt seine Versuchsresultate durch Elementaranalysen, was schon von Lewkowitsch als

anfechtbar bezeichnet wurde. Das Vorhandensein mehrerer Prozente Mono- und Diglycerid bedingen nämlich nur geringe Differenzen der Analysenwerte, die kaum grösser sind als die unvermeidlichen Versuchsfehler.

Es stellte sich heraus, dass gerade bei diesem Versuche mit grösster Genauigkeit zu Werke gegangen werden muss, um den wahren Verlauf der Reaktion festzustellen.

Die Versuche, die mit sehr verdünnten, wässrigen Ätzkali- und Ätznatronlösungen vorgenommen wurden, führten zu keinem Resultate, da selbst nach mehrstündigem Kochen keine Einwirkung stattfand. Ich folgte daher Balbianos Beispiel und verseifte von 10prozentiger Natronlauge.

Es wurden 10 gr Tribenzoat vom Schmelzpunkt 76° in einem Rundkolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 25 ccm 10prozentiger Natronlauge 7 Stunden auf dem Sandbade und unter Rückflusskühlung gekocht. Es blieben hierbei ca. 6 gr eines unverseiften Körpers zurück, welcher beim Abkühlen zu einem festen Klumpen erstarrte. Zur Reinigung löste ich denselben in Äther und wusch die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser. Nach dem Abdunsten des Äthers nahm ich mit dem zurückgebliebenen weissen Körper eine fraktionierte Kristallisation aus Alkohol vor. Der Schmelzpunkt der ersten, im Vakuumexsikkator getrockneten Fraktion lag bei 74,5°, derjenige der zweiten Fraktion lag bei 71,5° und der einer dritten Fraktion bei 70°.

Die Verseifungszahlen der ersten und dritten Fraktion sind den folgenden Bestimmungen zu entnehmen.

1. 0,9046 gr Substanz verbrauchten:

$$33{,}6 \text{ ccm } \tfrac{n}{5} \text{ Kalilauge} = 0{,}3773 \text{ gr KOH}$$

$$\mathbf{V.\,Z = 417{,}1.}$$

2. 1,1436 gr Substanz verbrauchten:

$$42{,}2 \text{ ccm } \tfrac{n}{5} \text{ Kalilauge} = 0{,}4739 \text{ gr KOH}$$

$$\mathbf{V.\,Z = 414{,}4.}$$

Der tiefer liegende Schmelzpunkt der sich folgenden Fraktionen, sowie die bei wiederholten Versuchen immer zu niedrig gefundene Verseifungszahl der dritten Fraktion recht-

fertigen den Schluss, dass der unverseifte Rückstand neben der Hauptmenge unveränderten Tribenzoats auch geringe Mengen Dibenzoat enthält. Bestärkt wurde ich in dieser Ansicht, als beim Abdampfen der nur noch einige ccm betragenden Mutterlauge eine geringe Menge eines nicht kristallisierenden, öligen Rückstandes hinterblieb, der zur Analyse zwar nicht ausreichte, seinen Eigenschaften nach jedoch Dibenzoat war. Aus der wässrigen Verseifungsflüssigkeit konnten mit verdünnter Schwefelsäure 3,48 gr Benzoesäure abgeschieden und ferner, auf bekannte Weise, 0,82 gr Glycerin gegen 0,88 gr der Theorie erhalten werden. Monobenzoat konnte nicht gefunden werden.

Nach diesem Versuche stellt sich also auch die Verseifung des Tribenzoats mit wässriger Natronlauge als eine stufenweise dar. Für das Vorhandensein so geringer Mengen von Diglycerid finde ich in Fantos Auffassung eine befriedigende Erklärung. Das Glycerintribenzoat schmilzt bei der gewählten Versuchsanordnung und bildet eine zähflüssige Ölkugel, auf welche die Natronlauge nur an der Berührungsfläche einwirken kann. Bei der geringen Diffusionsgeschwindigkeit ist die Weiterveränderung des im ersten Stadium gebildeten Dibenzoats besonders begünstigt, während das bei weiterer Spaltung entstehende Monobenzoat infolge seiner Wasserlöslichkeit mit der Natronlauge in ein homogenes System eintritt und dort, wie aus seiner Abwesenheit in der Verseifungsflüssigkeit hervorgeht, sehr rasch der Verseifung anheimfällt.

Die Wasserlöslichkeit des Glycerinmonobenzoats stellt gegenüber den Löslichkeitsverhältnissen der Monoglyceride höher molekularer aliphatischer Säuren eine Ausnahme dar, demzufolge wird auch der Verseifungsverlauf ein anormaler sein, was die Verwendung des Tribenzoats zur Untersuchung dieser Reaktion als ungeeignet erscheinen lässt. Solche abgeänderte Versuchsbedingungen, welche die Weiterveränderung von Mono- und Diglycerid weniger begünstigen, habe ich bisher nicht gefunden.

III. Teil.

Darstellung von Glycerin-Mono-, Di- und Trimyristin.

Zur Ausführung einer zweiten Reihe von Versuchen ging ich von dem Triglycerid der Myristinsäure (C_{45} H_{86} O_6) aus. Bevor ich an Verseifungsversuche herantrat, wollte ich auch in diesem Falle erst das Mono- und Diglycerid kennen lernen und befasste mich daher in erster Linie mit ihrer Darstellung.

Zu Vergleichszwecken schicke ich die folgende Tabelle voraus.

Verbindung	Analyse		Berechnete Verseif.-Zahl	Gefundene Schmelzpunkte
	C	H		
C_3 H_5 $(OH)_2$ OOC_{14} H_{27} Monomyristin	67,55	11,26	185,9	68°
C_3 H_5 OH $(OOC_{14}$ $H_{27})_2$ Dimyristin	72,65	11,72	219,3	64,5°
C_3 H_5 $(OOC_{14}$ $H_{27})_3$ Trimyristin	74,79	11,91	233,3	56,5°

Das Monomyristin wurde von F. Kraft[1]) durch Erhitzen von Kaliummyristat mit α-Monochlorhydrin auf 180° im Einschmelzrohr erhalten. Der von ihm ermittelte Schmelzpunkt ist 68°. Über das Dimyristin berichtet Kraft nur, dass es sich bei der Darstellung von Monomyristin in geringer Menge bildet; weitere Angaben sind über diesen Körper in der Literatur nicht zu finden. — Das Trimyristin wurde in verschiedenen Pflanzenfetten, z. B. der Muskatbutter, dem Otobafett und in kleiner Menge im Kokostalg entdeckt und daraus isoliert. Synthetisch wurde es von Scheij aus Glycerin und Myristinsäure erhalten.

[1]) Berichte, 1903, 4343.

Zur Darstellung der Myristinsäureester erhitzte ich 18,4 gr (1 Molekül) entwässertes Glycerin und 45,6 gr (1 Molekül) Myristinsäure im Bombenrohr in einer Kohlendioxydatmosphäre während 10 Stunden auf 250°. Im geschmolzenen Zustande tritt keine gegenseitige Lösung der beiden Körper ein. Nach beendetem Prozess ist eine bedeutende Volumenabnahme der unten befindlichen Schichte des Glycerins zu konstatieren. Darüber befindet sich ein weisses Produkt von wachsähnlicher Beschaffenheit, welches mit Äther in einen Scheidetrichter gebracht wurde. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit 10prozentiger Pottaschelösung wurde die nicht in Reaktion getretene Myristinsäure in das Kaliumsalz verwandelt, welches von der wässrigen Lösung aufgenommen wurde. Dabei begegnete mir einmal der Fall, dass diese wässrige Seifenlösung mit der ätherischen Lösung eine bleibende Emulsion bildete. Die Trennung der Schichten gelang indessen sofort durch Zusatz von Bariumacetat, wodurch das unlösliche Bariummyristat ausfiel, welches durch Filtration entfernt werden konnte.

Nach dem sorgfältigen Waschen der vereinigten ätherischen Auszüge mit Wasser wurde der Äther abgedunstet und als Rückstand ein fester weisser Körper (ca. 37 gr) von unscharfem Schmelzpunkt erhalten. Nach dem Trocknen löste ich denselben unter Erwärmung in 750 ccm Petroläther und erhielt nach dem Abkühlen eine Kristallisation von seideglänzenden Blättchen (ca. 23 gr), welche nach dem Umkristallisieren aus Petroläther bei 68° schmolzen.

Die Analyse dieses Präparates lieferte ziemlich genau die der Formel des Monomyristins zukommenden Zahlen:

0,2166 gr Substanz ergaben:

0,5374 gr CO_2 und 0,2210 gr H_2O

entsprechend: 67,66 % C und 11,34 % H.

Auch die Verseifungszahl des Monomyristins zeigte diese Fraktion:

1,3870 gr Substanz verbrauchten:

23,2 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,2605 gr KOH

V. Z: 187,8.

Eine zweite aus der Petrolätherlösung erhaltene Fraktion schmolz bei 62°. Diese stellte nach ihrer Verseifungszahl 222,7 ein Gemisch von Trimyristin mit Dimyristin dar. Zur Trennung dieser beiden Körper löste ich sie in warmem 96 prozentigem Alkohol und kühlte hierauf die Lösung ab, wodurch eine geringe Menge kugeliger Kristallgebilde vom Schmelzpunkt 56,5° zur Ausscheidung kam.

Des ferneren destillierte ich von der ursprünglichen Mutterlauge vom Monomyristin den Petroläther vollständig ab, löste den verbliebenen Rückstand in warmem Alkohol und vereinigte die hieraus beim Abkühlen erhaltene erste Kristallisation (Fp. 56,5°) mit der oben aus Alkohol erhaltenen Fraktion. Ebenso wurden auch die alkoholischen Mutterlaugen beider gemeinsam weiter verarbeitet. Die wiederholt aus Alkohol umkristallisierten ersten Fraktionen zeigten den Schmelzpunkt 56,5° des reinen Trimyristins; auch die übrigen Konstanten liessen den Körper als reines Trimyristin erkennen:

Analyse: 0,2072 gr Substanz ergaben:
0,5673 gr CO_2 und 0,2246 gr H_2O
entsprechend: 74,67 % C und
12,04 % H.

1,0824 gr Substanz verbrauchten zur Verseifung:
22,3 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,2504 gr KOH
V. Z: 231,4.

Die weiteren aus dem Alkohol sich ausscheidenden Fraktionen stiegen im Schmelzpunkte successive bis 64,5° und konnten durch weiteres Umkristallisieren nicht über diesen Punkt hinausgebracht werden. Die Untersuchung einer solchen Fraktion ergab Analysenwerte und eine Verseifungszahl, wie sie dem Dimyristin zukommen.

0,1814 gr Substanz ergaben:
0,4844 gr CO_2 und 0,1920 gr H_2O
entsprechend: 72,83 % C
11,76 % H.

1,4160 gr Substanz verbrauchten zur Verseifung:

27,7 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3110 gr KOH

V. Z: 219,7.

Aus dem Dargelegten geht hervor, dass bei 10stündigem Erhitzen von äquimolekularen Mengen von Glycerin und Myristinsäure im Bombenrohr auf 250° neben dem als Hauptprodukt entstehenden Monomyristin auch Di- und Trimyristin gebildet werden.

Die Trennung eines aus den drei Glyceriden bestehenden Gemisches lässt sich leicht bewerkstelligen, einerseits durch die Schwerlöslichkeit des Monomyristins in kaltem Petroläther und andererseits durch die grössere Löslichkeit von Dimyristin in Alkohol gegenüber Trimyristin. Bei partiellen Verseifungsversuchen etwa auftretendes Mono- und Dimyristin drückt sich sogleich in einer Erhöhung des Schmelzpunktes der entsprechenden Kristallfraktion aus.

IV. Teil.

Partielle Verseifungsversuche mit Trimyristin.

a) Verseifung in alkoholischer Lösung.

10 gr Trimyristin wurden nach dem Lösen in 50 ccm Alkohol mit 20 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge (ca. $^1/_4$ der zur völligen Verseifung nötigen Menge) versetzt und das Gemisch 24 Stunden stehen gelassen. Allmählich schied sich ein kristallinischer Niederschlag von Kaliummyristat ab. Nach der angegebenen Zeit war die zugesetzte Kalilauge vollkommen verbraucht.

Die Verseifungsflüssigkeit wurde mit 50 ccm Wasser verdünnt und mehrmals mit Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Waschen dieser Auszüge mit Wasser wurde das Lösungs-

mittel abdestilliert und als Rückstand 8,0 gr einer farblosen, leicht beweglichen, angenehm riechenden Flüssigkeit erhalten, von welcher ich zunächst die Verseifungszahl bestimmte.

0,7583 gr Substanz verbrauchten:

$$14{,}8 \text{ ccm } \frac{n}{5} \text{ Kalilauge} = 0{,}1662 \text{ gr KOH}$$

V. Z: 219,1.

Die theoretische Verseifungszahl des Äthylesters der Myristinsäure ist 219,3; der in Petroläther lösliche Teil war also höchstwahrscheinlich reiner Äthylester. In der Tat liess sich die Flüssigkeit bei gewöhnlichem Druck und 295° unzersetzt destillieren, auch erstarrte dieselbe beim Abkühlen auf 10 bis 11°, Eigenschaften, die diesem Ester zukommen.

Aus der vom Äthylmyristat befreiten alkoholischen Lösung konnten 2,15 gr Myristinsäure (gegenüber 2,28 gr der Theorie) und 1,247 gr Glycerin (gegenüber 1,27 gr) isoliert werden.

Man ersieht hieraus, dass bei dieser partiellen Verseifung des Trimyristins in alkoholischer Lösung eine vollständige Überführung des unverseift bleibenden Anteiles in den Äthylester der Myristinsäure unter gleichzeitiger Abspaltung des gesamten Glycerins stattgefunden hat.

Wie bei der Verseifung von Tribenzoat in alkoholischer Lösung, so versuchte ich auch bei Trimyristin die Reaktion so zu leiten, dass nur eine partielle Bildung von Äthylester stattfindet, und reduzierte zu diesem Zwecke die Alkalimenge auf 5 Prozent.

Bei Ausführung eines Versuches wurde die abgekühlte Lösung von 10 gr Trimyristin in 100 ccm 96prozentigem Alkohol mit 5 ccm $\frac{n}{2}$ alkoholischer Kalilauge versetzt und das Gemisch 24 Stunden sich selbst überlassen. Ich beobachtete, dass die Reaktion bei Trimyristin bedeutend träger verläuft als bei Tribenzoat, so dass eine vorzeitige Unterbrechung der Reaktion nicht notwendig ist. In der Verseifungsflüssigkeit ist nach Ablauf der angegebenen Zeit kein freies Alkali mehr vorhanden. Sie wurde mit dem doppelten

Volumen Wasser verdünnt, zur Verhütung einer hydrolytischen Spaltung des Kaliummyristats mit einigen ccm Pottaschelösung versetzt und zur Isolierung des Unverseiften mit Äther ausgeschüttelt.

Beim Abdunsten der ätherischen Lösung hinterblieb ein weicher, salbenartiger Rückstand, welcher nach dem Äthylester der Myristinsäure roch. Die Masse wurde auf eine Nutsche gebracht und möglichst abgesaugt. Die so erhaltene farblose Flüssigkeit (3,6 gr) liess sich mit Wasserdampf destillieren, ihr Erstarrungspunkt lag zwischen 10 und 11° ihr Siedepunkt bei 295°. Bei Bestimmung der Verseifungszahl ergab sich ein dem Myristinsäureäthylester zukommender Wert.

0,6694 gr Substanz verbrauchten:

13,3 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1494 gr KOH

V. Z: 223,1.

Der auf der Nutsche verbliebene feste Rückstand wurde unter Erwärmung in Petroläther gelöst und einige Zeit der Ruhe überlassen. Es schieden sich stark seideglänzende Blättchen aus, welche nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Schmelzpunkt 68° besassen. Durch die Verseifungszahl liessen sie sich als Monomyristat identifizieren.

0,5828 gr Substanz verbrauchten:

9,8 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1101 gr KOH

V. Z: = 188,8.

Von der Mutterlauge wurde der Petroläther nun vollständig abdestilliert und der getrocknete Rückstand in Alkohol gelöst. Eine erste aus dieser Lösung abgeschiedene Fraktion zeigte nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 56,5° und besass auch die dem Trimyristin zukommende Verseifungszahl.

0,5090 gr verbrauchten:

10,6 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1190 gr KOH

V. Z: 233,8.

Nach der Abscheidung des Trimyristins wurden aus der alkoholischen Lösung weitere Fraktionen erhalten, welche

ansteigende Schmelzpunkte aufwiesen. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol konnte daraus ein Körper vom Schmelzpunkte 64° erhalten werden. Sein Verseifungswert näherte sich dem theoretischen des Dimyristins.

0,2912 gr verbrauchten zur Verseifung:

11,6 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge = 0,0651 gr KOH

V. Z: 223,6.

Aus der nach beendigter Reaktion mit Wasser verdünnten Verseifungsflüssigkeit konnten mit verdünnter Schwefelsäure 0,54 gr Myristinsäure abgeschieden werden. In der mit Pottasche neutralisierten und eingedampften Lösung fanden sich nur 0,24 gr Glycerin vor, während bei quadrimolekularem Verlauf der Reaktion 0,50 gr gefunden werden mussten.

Dieser Versuch bestätigt den stufenweisen Verlauf der Verseifung in alkoholischer Lösung, welcher in der ersten Versuchsreihe mit Glycerintribenzoat konstatiert wurde.

b) Verseifung in Acetonlösung.

Zu einem weiteren Verseifungsversuch in homogener Lösung wurde als Lösungsmittel Aceton verwendet, das sich bei Tribenzoat so vorzüglich bewährt hatte. Leider ist die Löslichkeit des Trimyristins in kaltem Aceton eine sehr geringe (1 gr benötigt 200 ccm Aceton zur vollständigen Lösung), so dass von einer kalten Verseifung abgesehen werden musste.

Zur Ausführung einer partiellen Verseifung wurden 15 gr Trimyristrin und 200 gr reines Aceton in einen Kolben von ca. 500 ccm Inhalt gebracht und am kochenden Wasserbad unter Rückflusskühlung erhitzt. Durch das Kühlrohr wurden tropfenweise 6,9 ccm dreifach normale Kalilauge zugesetzt; ($^1/_3$ der zur totalen Verseifung nötigen Menge an Kalilauge).

Unter der Acetonlösung sammelte sich allmählich eine Schichte einer zähflüssigen Masse an, welche aus geschmolzenem myristinsaurem Kalium bestand. Nach einer Reaktionsdauer von 4 Stunden wurde das noch vorhandene freie Alkali mit 19,2 ccm $\frac{n}{2}$ Salzsäure zurücktitriert. Das Aceton wurde nun abdestilliert und der verbleibende Rückstand, ein bei

gewöhnlicher Temperatur fester Körper, mit Äther und Wasser in einen Scheidetrichter gespült. Nach wiederholtem Waschen mit Wasser wurde die ätherische Schichte abgehoben, der Äther abdestilliert und von dem Rückstande unter Erwärmung eine petrolätherische Lösung hergestellt. Beim Abkühlen derselben schieden sich seideglänzende Kristalle vom Schmelzpunkte 68° aus, welche sich durch die Verseifungszahl als Monomyristin identifizieren liessen.

0,7858 gr Substanz verbrauchten:

12,9 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1449 gr KOH

V. Z: 184,4.

Bei längerem Stehen der erhaltenen petrolätherischen Mutterlauge schied sich eine geringe Menge eines ganz feinen, kristallisierten Niederschlages aus, welcher bei 62,5° schmolz. Ihrer geringen Menge halber konnte diese Fraktion vorerst nicht weiter untersucht werden.

Der Petroläther wurde nun abdestilliert und der verbleibende Rückstand in Alkohol gelöst. Die erste hieraus erhaltene Kristallfraktion schmolz nach nochmaligem Umkristallisieren bei 56,5°. Bei der Verseifung verbrauchten:

1,3780 gr Substanz 28,8 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,3234 gr KOH

V. Z: 234,5.

Diese Ergebnisse kennzeichnen diese Fraktion als unverändertes Trimyristin. Bei Abscheidung weiterer Fraktionen aus Alkohol konnte eine allmähliche Schmelzpunktserhöhung beobachtet werden. Es gelang durch wiederholtes Umkristallisieren, Dimyristin vom Schmelzpunkte 64,5° zu isolieren. Von einer Probe wurde nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator die Verseifungszahl bestimmt.

0,2336 gr Substanz verbrauchten:

9,3 ccm $\frac{n}{10}$ Kalilauge = 0,0521 gr KOH

V. Z: 222,9.

Aus der eingangs von der ätherischen Lösung des Unverseiften getrennten wässrigen Lösung konnten durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure 2,5 gr Myristinsäure

gewonnen werden (theoretisch der Kalilauge entsprechende Menge 2,52 gr). Die Menge des abgespaltenen Glycerins betrug nur 0,06 gr, während bei quadrimolekularem Verlauf nach der vorhandenen Myristinsäure 0,34 gr gefunden werden müssten.

Der analoge Verlauf dieses Versuches mit dem entsprechenden meiner ersten Versuchsreihe bestätigt die Richtigkeit der Ansicht, dass die Verseifung in homogenem System stufenweise verläuft.

c) Verseifung mit Wasser unter Druck.

Zur partiellen Verseifung von Trimyristin mit gespanntem Wasserdampf wählte ich die gleiche Versuchsanordnung wie bei Tribenzoat.

10 gr Trimyristin wurden mit 0,5 gr destilliertem Wasser (d. i. diejenige Menge, welche alles Triglycerid in Monoglycerid verwandeln könnte) in ein Bombenrohr eingeschlossen und im Schiessofen 10 Stunden auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten war kein Druck in der Röhre; der Inhalt erstarrte zu einer weissen, wachsartigen Masse. Die ätherische Lösung derselben wurde in einem Scheidetrichter zur Entfernung der abgespaltenen Myristinsäure mit 10prozentiger Pottaschelösung durchgeschüttelt und gut nachgewaschen.

Um zu sehen, in welchem Masse die Verseifung stattgehabt hatte, säuerte ich die erhaltenen Seifenwässer mit verdünnter Schwefelsäure an und erhielt bei der Filtration durch ein feuchtes Filter 3,62 gr Myristinsäure. Es waren also 38,2 % der gesamten Fettsäure abgespalten worden. Das Filtrat nebst den Waschwässern wurde nach der Neutralisation mit Pottasche vollständig eingedampft; bei der Extraktion der zurückgebliebenen Salze mit absolutem Alkohol gingen nur Spuren von Glycerin in Lösung, was die Vermutung nahe legte, dass die ätherische Lösung des Unverseiften Mono- und Dimyristin enthalte.

Den beim Abdestillieren des Äthers erhaltenen festen Rückstand löste ich unter Erwärmen in Petroläther und erhielt als erste Fraktion weisse, stark seideglänzende

Kristalle vom Schmelzpunkt 68°, welche nach ihrer Verseifungszahl Monomyristin waren.

0,4296 gr Substanz verbrauchten:

7,1 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,0797 gr KOH

V. Z: = 185,6.

Eine zweite aus Petroläther abgeschiedene Fraktion zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt von 61°, welcher sich beim Umkristallisieren aus Alkohol auf 64,5° erhöhte. Durch die Verseifungszahl wurde diese Fraktion als Dimyristin identifiziert.

0,5465 gr Substanz verbrauchten:

10,6 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1190 gr KOH

V. Z: 217,8.

Der Petroläther wurde nun abdestilliert und der Rückstand einer fraktionierten Kristallisation aus Alkohol unterworfen. Die erste hierbei erhaltene und durch Umkristallisieren gereinigte Fraktion stellte nach dem Schmelzpunkt 56,5° und der folgenden Verseifungszahl Trimyristin dar.

0,6180 gr Substanz verbrauchten:

12,9 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,1448 gr KOH

V. Z: 234,4.

Diese Ergebnisse beweisen den stufenweisen Verlauf der Hydrolyse auch bei Einwirkung von gespanntem Wasserdampf auf ein Triglycerid.

d) Verseifung mit wässrigen Lösungen der Alkalihydroxyde.

Nachdem festgestellt war, dass sehr verdünnte Lösungen der Alkalien fast ohne Einwirkung auf das Myristin sind, wählte ich zur Ausführung einer partiellen Verseifung 10 prozentige Natronlauge.

15 gr Trimyristin wurden in einem Rundkolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 16,62 ccm 10 prozentiger Natronlauge am Sandbade unter Rückflusskühlung erhitzt. Nach einer Stunde gab Phenolphtalein keine Rotfärbung mehr. Die

zugesetzte Natronlauge war also vollkommen verbraucht. Die zähflüssige Masse wurde nach dem Erkalten mit Wasser und Äther in einen Scheidetrichter gespült und durchgeschüttelt. Infolge der Gegenwart ziemlich beträchtlicher Mengen von Kaliummyristat bildete sich wieder eine sehr langsam sich scheidende Emulsion. Nach viermaliger Behandlung der trüben ätherischen Lösung mit je $^1/_2$ Liter Wasser unter Zusatz von etwas Pottaschelösung wurde dieselbe klar. Der Äther wurde nach dem Waschen mit geringen Wassermengen abdestilliert und so ein fester weisser Rückstand von ca. 4,5 gr erhalten. Dieser wurde in 100 ccm Petroläther unter Erwärmung gelöst und die Lösung erkalten gelassen. Es schieden sich seidenglänzende Kristalle vom Schmelzpunkte 68° ab.

Die Menge des hier vorliegenden Monomyristins war zu gering, um damit eine einigermassen genaue Bestimmung der Verseifungszahl auszuführen. Ich wählte daher in diesem Falle zur Identifizierung die Elementaranalyse:

0,0858 gr Substanz ergaben:

0,2126 gr CO_2 und 0,0866 gr H_2O

entsprechend: 67,57 % C und

11,22 % H.

Die petrolätherische Mutterlauge des Monomyristins wurde nun abgedunstet und der verbleibende Rückstand nach dem Trocknen in warmem Alkohol gelöst. Aus der erkalteten Lösung schieden sich Kristalle vom Schmelzpunkt 56,5° ab, welche ihrer Verseifungszahl nach Trimyristin waren:

0,4294 gr Substanz verbrauchten

8,9 ccm $\frac{n}{5}$ Kalilauge = 0,0995 gr KOH

V. Z: 232,8.

Eine zweite aus Alkohol gewonnene Fraktion zeigte wiederum den Schmelzpunkt 56,5°; sie wurde nicht weiter untersucht, da sie offenbar ebenfalls Trimyristin war.

Die alkoholische Mutterlauge hinterliess beim Abdunsten eine geringe Menge eines weissen Körpers, der unscharf zwischen 61 und 62° schmolz. Er zeigte schwach saure

Reaktion, welche von einer geringen Verunreinigung durch freie Myristinsäure herrühren konnte. Dieselbe wurde aus der ätherischen Auflösung mit einer geringen Menge Pottaschelösung entfernt. Der nach dem Verdunsten des Äthers hinterbliebene Rückstand hatte einen Schmelzpunkt von 64,5°. Zu Analysenzwecken war die Menge zu gering; der Schmelzpunkt 64,5° ist indessen für das Dimyristin so charakteristisch, dass von einer weiteren Identifizierung Abstand genommen werden konnte.

Aus der ursprünglichen Verseifungsflüssigkeit konnten 9,5 gr Myristinsäure (gegen 9,47 gr der Theorie) und 1,05 gr Glycerin (gegen 1,27 gr) isoliert werden.

Die geringe Menge Glycerin bestätigt das Vorhandensein von Mono- und Dimyristin.

Gesamtergebnis.

Bei partiellen Verseifungen von Triglyceriden in homogener und inhomogener Lösung sind nebeneinander

1. unverseiftes Triglycerid,
2. Diglycerid,
3. Monoglycerid,
4. Glycerin, und
5. abgespaltene Fettsäure

vorzufinden. Die Verseifung von Triglyceriden erfolgt also zweifellos stufenweise. Bestimmend auf den Verlauf im einzelnen wirken Löslichkeit und Verseifbarkeit des angewendeten Triglycerids und seiner Abbauprodukte.